

## MATERIAL FOR ELECTRONIC PRODUCT

**Publication number:** JP2001114735

**Publication date:** 2001-04-24

**Inventor:** MIKI TETSUZO; NAKANISHI NAKO; KIMURA  
TOSHIHIDE; TARUMOTO NAOHIRO

**Applicant:** HODOGAYA CHEMICAL CO LTD

**Classification:**

- international: **C07C211/54; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14;  
H05B33/22; C07C211/00; H01L51/50; H05B33/12;  
H05B33/14; H05B33/22;** (IPC1-7): C07C211/54;  
H05B33/14

- european:

**Application number:** JP19990287851 19991008

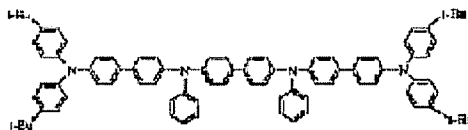
**Priority number(s):** JP19990287851 19991008

Report a data error here

### Abstract of JP2001114735

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a triphenylamine tetramer having excellent positive hole transport ability and thin film formability, electrically and chemically stable and having a remarkably high glass transition.

**SOLUTION:** The tetramer is a benzidine compound represented by the formula, a material for electronic products is represented by the formula and a charge-transfer material is produced by using the material for electronic products. The compound can be synthesized by performing Ullmann reaction.



(1)式

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-114735

(P2001-114735A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001. 4. 24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース* (参考)
C 0 7 C 211/54		C 0 7 C 211/54	3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A 4 H 0 0 6
33/22		33/22	D

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-287851	(71) 出願人	000005315 保土谷化学工業株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2
(22) 出願日	平成11年10月8日 (1999. 10. 8)	(72) 発明者	三木 鉄藏 茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内
		(72) 発明者	中西 直子 茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内
		(72) 発明者	木村 俊秀 茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内
		最終頁に続く	

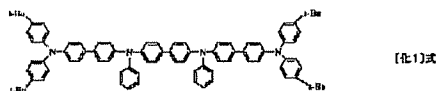
(54) 【発明の名称】 電子製品材料

(57) 【要約】

【課題】 優れた正孔輸送能力を有し、薄膜形成性に優れ、電氣的・化学的に安定で、ガラス転移点の顕著に高いトリフェニルアミン4量体を提供すること。

【解決手段】 [化1] 式で表されるベンジジン化合物、および [化1] 式で表される電子製品材料。また、この電子製品材料を用いた電荷輸送材料。

【化1】

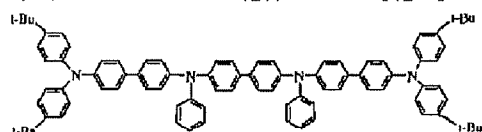


【特許請求の範囲】

【請求項1】 【化1】式で表されるベンジジン化合物

物。

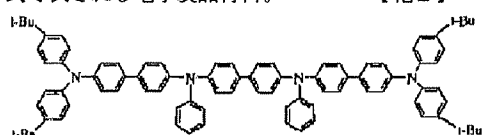
【化1】



【化1】式

【請求項2】 【化1】式で表される電子製品材料。

【化2】



【化1】式

【請求項3】 請求項2記載の電子製品材料を用いたことを特徴とする電荷輸送材料。

【請求項4】 請求項3記載の電荷輸送材料を用いたことを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は環境安定性に優れた電子製品材料およびその電子製品材料を用いた電荷輸送材料、有機電界発光素子に関するものである。

【0002】

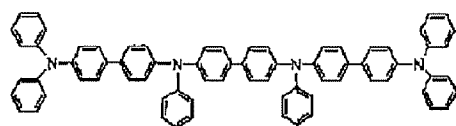
【従来の技術】電子製品を構成する材料の中で、化合物材料の果たす役割は大きい。電子製品の化合物材料として多用される正孔輸送材料に関して、それを有機EL素子に用いる場合について、トリフェニルアミン誘導体（トリフェニルアミン2量体・3量体・4量体）が優れた正孔輸送能力を有し、薄膜形成性に優れ、電気的・化学的に安定であると報告されている（特開平7-126226号公報、特開平7-126615号公報）。また特開平8-48656号

公報でもトリフェニルアミン誘導体が有機EL素子用化合物として優れていると報告され、それらの化合物は640～2000程度の分子量を有し、190～300℃の高融点を有し、80～200℃の高ガラス転移温度を有していると記載されている。しかしこれら多くの化合物について、その構造とその化合物が有する正孔輸送材料としての特性との関係については、特に論議されていない。

【0003】有機EL素子の正孔輸送材料に用いた場合に、トリフェニルアミン4量体を使用した時にはトリフェニルアミン2量体に比べて、その輝度半減期が大幅に向上したという報告がされている（第58回応用物理学会学術講演会講演予稿集p1190、講演番号3p-ZQ-12）。ここで使用された正孔輸送材料は、高耐熱性のトリフェニルアミン4量体【化2】式

【0004】

【化3】



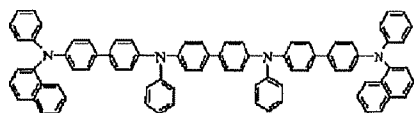
【化2】式

【0005】であり、特開平7-126226号公報、特開平7-126615号公報で開示されたものである。これら線状につながったトリフェニルアミン誘導体を正孔輸送材料に選び、それら化合物の長さ、ガラス転移点、有機EL素子の熱安定性の関係について研究した（IEEE TRANSACTION S ON ELECTRON DEVICES, 1239-1244, VOL. 44, NO. 8, AUGUST

1997）報告もされ、以上の相関も次第に分かってきている。ガラス転移点の高い正孔輸送材料と有機EL素子の耐熱性との相関に着目して、ガラス転移点の高い正孔輸送材料（トリフェニルアミン4量体【化3】式）を

【0006】

【化4】

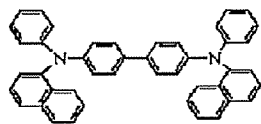


【化3】式

【0007】使用することによって、トリフェニルアミン2量体【化4】式

【0008】

【化5】



【化4】式

【0009】に比して電子製品の寿命を著しく延長したという報告（第46回応用物理学関係連合講演会講演予稿集p1295、29a-ZD-20）もされている。

【0010】一方、トリフェニルアミン誘導体の中でも、線状につながっていない化合物を正孔輸送材料を使用した場合について、特にガラス転移点の高いものとしてナフタレン環を有するスター・バースト型化合物が示されている（特開平11-124358号公報）。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】電子製品材料は高温環境下や発熱環境下において使用される場合、電子製品を構成する機能性膜が劣化して電子製品の寿命が短くなるという問題点があり、特に正孔輸送材料を含む電子製品においては環境安定性が求められている。これらの要件を満たすためには、以上の知見からガラス転移点の高い正孔輸送材料を選べば良い結果が得られることがわかってきている。しかし、ガラス転移点の高い化合物であっても、他の性能において問題点が生じる場合もある。

【0012】【化3】式の化合物のように、正孔輸送材料が構造中に縮合環を有する場合には、例えば1-ナフチルアミンのユニットを有するときは発ガン性の心配が生じる等の問題点を有する。また、特開平11-124358号

公報に記載されているようなスターバースト型化合物の場合には、結晶性が高いことに起因する性能の低下が懸念されている。線状につながったトリフェニルアミン誘導体の中では、4量体以上になるとガラス転移点が高くなることが知られているが、4量体以上になると分子を長くしてガラス転移点を上昇させる効果が低下すること、また5量体になると昇華点が上昇して真空蒸着が制限を受けたり、EL素子の発光効率が低下する等の問題点が生じてくることも（IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, 1239-1244, VOL. 44, NO. 8, AUGUST 1997）報告されている。

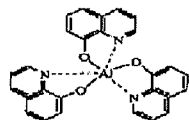
【0013】本発明は、優れた正孔輸送能力を有し、薄膜形成性に優れ、電気的・化学的に安定で、トリフェニルアミン誘導体の中でも線状につながった4量体にしよって、かつ従来の正孔輸送材料より顕著にガラス転移点の高い化合物を提供することを目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電子製品作製の際に材料として頻繁に用いられているAlq【化5】式

【0015】

【化6】



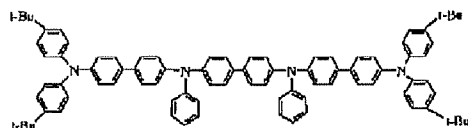
【化5】式

【0016】のように分子中に金属を有する化合物と比較しても、同等以上の高いガラス転移点を有する正孔輸送材料を探索した結果、【化1】式の化合物が類似構造の化合物に比べて顕著に高いガラス転移点を有すること

を見出して本発明を完成するに至った。

【0017】

【化7】



【化1】式

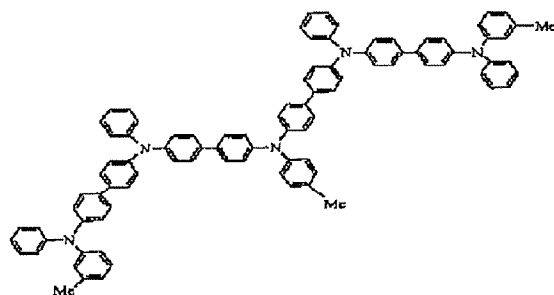
【0018】すなわち、本発明は【化1】式で表されるベンジジン化合物であり、また、【化1】式で表される電子製品材料である。さらに本発明は【化1】式で表される電子製品材料を用いたことを特徴とする電荷輸送材料であり、その電荷輸送材料を用いたことを特徴とする有機電界発光素子である。

【0019】本発明の【化1】式で表されるベンジジン化合物は、178℃という顕著に高いガラス転移点を示

し、線状につながったトリフェニルアミン4量体である類似の化合物群が、150℃以下のガラス転移点を有するのに比べて際だっている。さらに線状につながったトリフェニルアミン5量体である【化6】式の化合物（ガラス転移点145℃）よりも勝っている。

【0020】

【化8】



【化6】式

【0021】分子中に金属を有する化合物A1q【化5】式（ガラス転移点175℃）とほぼ同等である。

【0022】本発明の化合物はウルマン反応をおこなうことで合成できる。さらに晶析や吸着、またはカラムクロマトグラフィーを行うことによって精製でき、高純度品を得ることができる。

【0023】本発明の化合物の仕事関数は5.2eVであり、電子材料として使用するのに十分な特性を有している。

【0024】本発明の化合物は線状につながったトリフェニルアミン4量体でありながら、顕著に高いガラス転移点を有しているが、その主な理由はこの化合物の対称性が高く、しかも置換基のメチル基が密な構造を有するためと考えられる。その結果、アモルファス状態を安定的に保持し、化学的にも安定であるので、電子製品材料に使用された場合は、高温環境下や発熱環境下において優れた安定性を発揮することができる。また、基本的に高い電荷輸送能を有しており、電荷輸送性を利用する電子製品材料、素子やシステム、例えば有機電界発光素子や電子写真用感光体に使用された場合も、高温環境下や発熱環境下において優れた安定性を発揮することができる。

【0025】

【発明の実施の形態】以下本発明の化合物の製造方法および物性について、実施例により具体的に説明する。

【0026】

【実施例】【実施例1】N-(4'-ヨード-4-ビフェニル)アセトアニリド20.7g(0.05モル)、4,4'-ジメチルジフェニルアミン10.3g(0.04モル)、無水炭酸カリウム6.91g(0.05モル)、銅粉0.64g(0.01モル)、トリデカン80mlを混合し、窒素雰囲気下で還流して10時間反応させた。反応生成物をトルエン150mlで抽出し、イソamilアルコール75mlと水酸化カリウム3.36g(0.06モル)を加え、80℃で2時間攪拌した。不溶分を濾別した後、母液を乾固して得られた

理論値(炭素88.1%)(水素7.2%)(窒素4.7%)

実測値(炭素87.8%)(水素7.2%)(窒素4.1%)

以上の<sup>13</sup>C-NMR、プロトンNMRおよび元素分析の結果を総合して【化1】式の構造を同定した。

黒色の粉末をシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーによって精製した。精製によって得られたN-フェニル-N'-ビス(4-メチルフェニル)ベンジジンは12.2gであった。

【0027】【実施例2】N-フェニル-N'-ビス(4-メチルフェニル)ベンジジン11.5g(0.022モル)、4,4'-ジヨードビフェニル4.06g(0.01モル)、無水炭酸カリウム3.17g(0.023モル)、銅粉0.32g(0.005モル)、トリデカン40mlを混合し、窒素雰囲気下で還流して72時間反応させた。反応生成物をトルエン120mlで抽出し、不溶分を濾別した。母液にアセトニトリル120mlを加えて粗製物を得た。得られた粉末をシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーによって精製した。精製によって得られた白色粉末は7.12gで、収率は27%、融点は326.2~335.8℃であった。

【0028】得られた白色粉末について、NMRで化学構造を同定した。測定結果は【図1】<sup>13</sup>C-NMR、【図2】プロトンNMRの通りであった

【0029】【図1】の<sup>13</sup>C-NMRの測定結果は次の通り。1個の脂肪族3級炭素(31.463ppm)と1個の脂肪族4級炭素(34.298ppm)、11個の芳香族3級炭素(122.944、123.296、124.000、124.231、124.353、124.456、126.028、127.152、127.285、127.385、129.295ppm)、9個の芳香族4級炭素(133.940、134.911、135.233、145.099、145.719、146.496、146.726、147.218、147.716ppm)を検出した。

【0030】プロトンNMRの積分値より、芳香族性水素と脂肪族性水素の比率が50.0:36.2(理論値50:36)であることを確認した。

【0031】さらに、元素分析を実施した測定結果は次の通りであった。

【0032】【実施例3】本発明の化合物について、DSC(マックスサイエンス製)によってガラス転移点を測

定し、他の化合物のガラス転移点と比較した。結果を【表1】に示した。

【0033】

【表1】

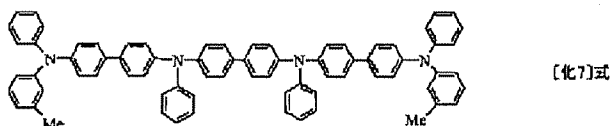
【表1】ガラス転移点結果比較表

試料	ガラス転移点
本発明の化合物 【化1】式	178℃
トリフェニルアミン2量体 【化4】式	96℃
トリフェニルアミン4量体 【化3】式	148℃
トリフェニルアミン4量体 【化2】式	143℃
トリフェニルアミン4量体 【化7】式	132℃
トリフェニルアミン4量体 【化8】式	130℃
トリフェニルアミン6量体 【化6】式	145℃

【0034】【表1】に掲載されている【化7】式の化合物は特開平8-48656号公報の実施例4に記載された化合物であり、【化8】式の化合物は前述した文献「IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES」において4量体として掲載されている化合物である。それらの構造式を次に示す。

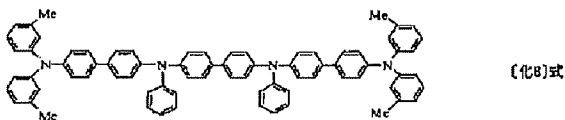
【0035】

【化9】



【0036】

【化10】



【0037】本発明の化合物が類似の化合物群に比べて際だって高いガラス転移点を有することが明白である。

【0038】【実施例4】本発明の化合物について表面

本発明の化合物

【化4】式の正孔輸送材料

【化2】式の正孔輸送材料

この結果から、本発明の化合物は従来の正孔輸送材料と同程度の仕事関数を有しており、正孔輸送材料として適性であるといえる。

【0039】

【発明の効果】本発明の化合物は従来の正孔輸送材料より顕著にガラス転移点が高いので、優れた正孔輸送能力を有し、薄膜形成性に優れ、電気的・化学的に安定である。したがって、本発明の化合物を電子製品材料として使用した場合には環境安定性に優れた性能を発揮するこ

分析計AC1（理研計器製）で、一般的な正孔輸送材料と比較して仕事関数を測定した。測定結果を次に示す。

仕事関数 : 5.2 eV

仕事関数 : 5.2 eV

仕事関数 : 5.2 eV

とができる。また、この電子製品の使用された電荷輸送材料や有機電界発光素子は環境安定性に優れた性能を発揮する。

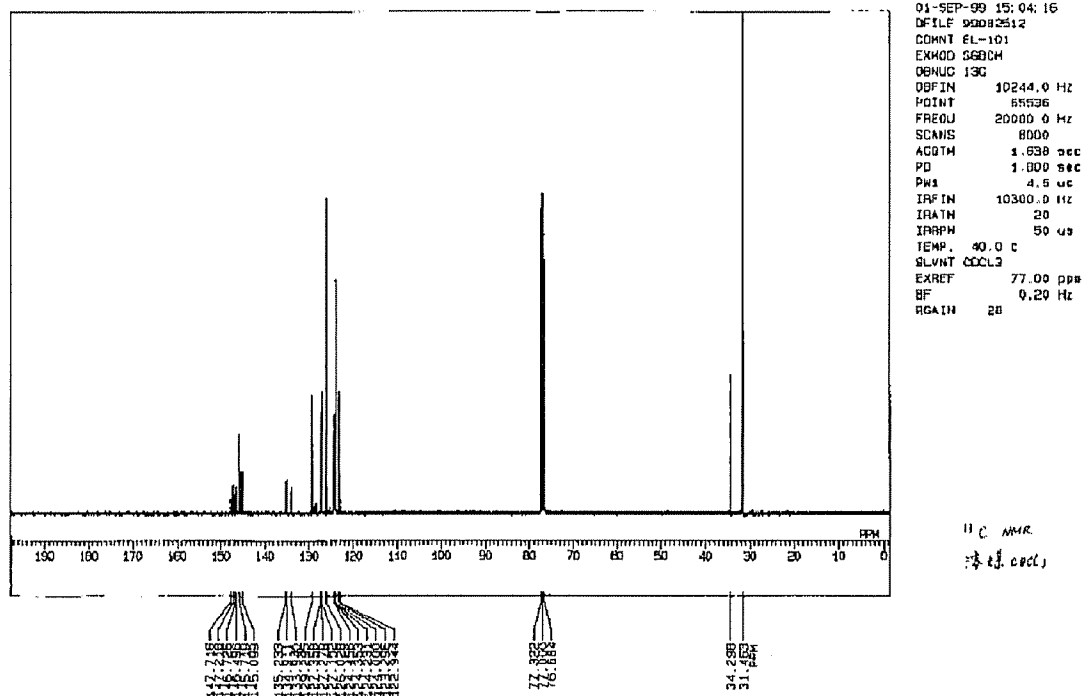
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の化合物を測定した<sup>13</sup>C-NMRスペクトル図である。

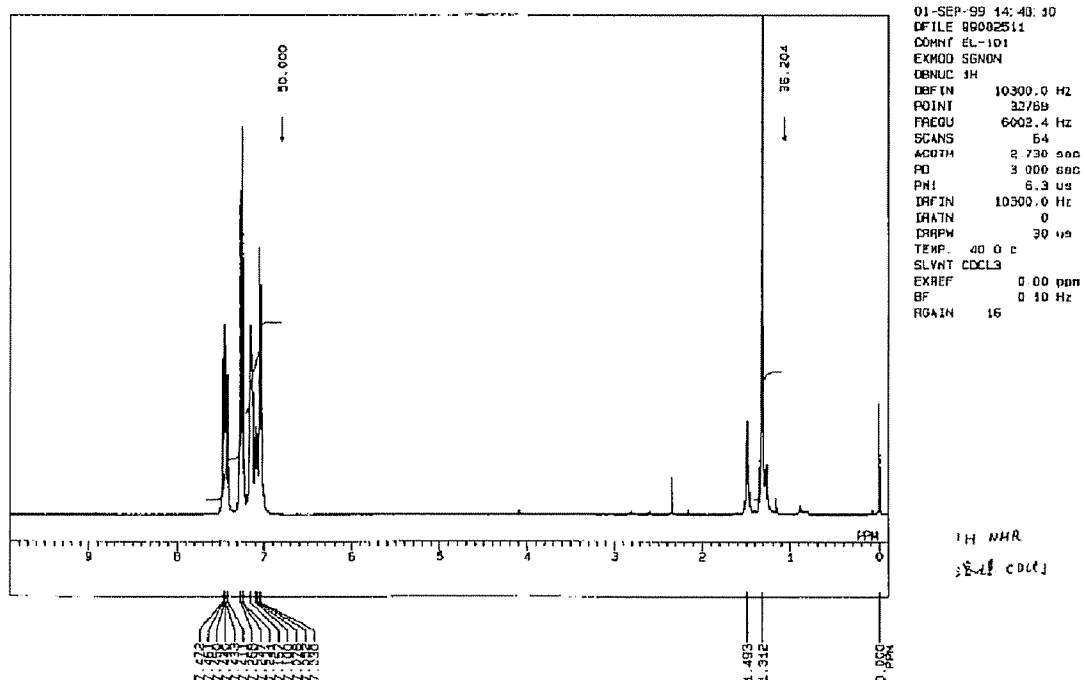
【図2】本発明の化合物を測定したプロトンNMRスペクトル図である。

:(6) 001-114735 (P2001- (械

【図1】



【図2】



!(7) 001-114735 (P2001-2235

フロントページの続き

(72)発明者 樽本 直浩  
茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化  
学工業株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB11 AB12 DA00 DB03  
EB00  
4H006 AA01 AB91 AB92